

hydrochloric or sulphuric acid. Substrates may be coated with the solid paints by drawing a stick or block thereof over the substrate under light pressure.

GB 846 471 A

An optical cement is prepared by forming a homogeneous blend of (1) 40 to 60% by weight of allyl phthalate, diallyl phenyl phosphonate or diallyl diethylene glycol dicarbonate; (2) from 60 to 40% of (a) an unsaturated polyester, (b) a mixture of an alkyl acrylate or methacrylate with 1 to 5% of a divinyl monomer, or (c) a mixture of 20 to 30% of an unsaturated polyester and 30 to 20% of a chlorinated biphenyl, and (3) a polymerization catalyst, heating to form a gel, cooling to room temperature, and homogenising with 25 to 1000% of its weight of the same blend in a more liquid condition. The preferred polyester is prepared from equimolar quantities of bicyclo (2,2,1)-5-heptene-2,3-dicarboxylic anhydride and 1,2-propane-diol. The more liquid blend may actually be a liquid or a soft gel and is homogenised with the firm gel by forcing them through a stainless steel screen. The cement is applied to the optical components and the assembly, without any need for a clamping device, is heated in an oven to polymerize the composition. Illustrated compositions are (1) equal parts of the above polyester and diallyl phenylphosphonate with 3% benzoyl peroxide; (2) as in (1), the allyl compound being replaced by diallyl phthalate; (3) 1 part of the polyester, 1 part of a chlorinated biphenyl, 2 parts of diallyl phenyl phosphonate and 3% benzoyl peroxide; (4) equal parts of n-butyl methacrylate and diallyl diethylene glycol dicarbonate, 1 1/2 % of a 75% p-divinyl benzene, 25% 1,4-ethyl vinyl benzene mixture, and 3% benzoyl peroxide.

WO 00/63266 A

The invention relates to a polymer which can be obtained in a multi-stage polymerisation process. In a first stage of said process, polymerisation is carried out in the aqueous phase of at least one ethylenically monofunctional compound, optionally with at least one ethylenically difunctional or multifunctional compound in the presence of a polyesterpolyol, polyurethane and/or a polyacrylate. The resulting product is subsequently reacted with a cross-linking agent. The invention also relates to the utilisation of said polymer.

EP 0 117 174 A

The compositions comprise at least one copolymer and/or a graft polymer comprising units Y derived from at least one acrylic and/or methacrylic ester and at least one unit of formula: in which Z and Z' denote a halogen atom or a radical chosen from alkyl, cycloalkyl, aryl, arylalkyl, phenyl, alkoxy, haloaryloxy, perhaloalkoxy and amine radicals. The process for their preparation consists in copolymerising and/or grafting at least one acrylic and/or methacrylic ester with at least one phosphazene oligomer or polymer bearing substituents Z and Z' chosen from halogen atoms, alkyl, cycloalkyl, aryl, arylalkyl, phenyl, alkoxy, haloaryloxy, perhaloalkoxy and amine radicals, the copolymerisation and/or grafting reaction being carried out in the presence of a free-radical initiator.

EP 1 203 786

Rubber mixtures comprises (wt): (A) a double bond-containing rubber (100); (B) a rubber gel (5-150); and (C) a phosphorylpolysulfide (0.1-10). The mixture also optionally comprises fillers and auxiliaries. An Independent claim is also included for the use of the rubber mixture for the preparation of all forms of rubber.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication:

0 117 174
A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 84400127.1

(51) Int. Cl.³: C 08 F 230/02

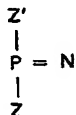
(22) Date de dépôt: 20.01.84

(30) Priorité: 21.01.83 FR 8300898

(43) Date de publication de la demande:
29.08.84 Bulletin 84/35(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE(71) Demandeur: Société Chimique des Charbonnages S.A.
Tour Aurore Place des Reflets
F-92080 Paris La Défense Cédex 5(FR)(72) Inventeur: Brossas, Jean
21 rue d'Oslo
F-67000 Strasbourg(FR)(72) Inventeur: Clouet, Gilbert
6 rue des Jardins
F-67610 La Wantzenau(FR)(74) Mandataire: Dubost, Thierry
Société Chimique des Charbonnages S.A. Service
Propriété Industrielle B.P. No 49
F-62160 Bully Les Mines(FR)

(54) Compositions de polymères acryliques ignifugés et leur procédé de préparation.

(57) Les compositions selon l'invention comprennent au moins un copolymère et/ou un polymère greffé comprenant des motifs Y dérivés d'au moins un ester acrylique et/ou méthacrylique et au moins un motif de formule :



dans laquelle Z et Z' représentent un atome d'halogène ou un radical choisi parmi les radicaux alkyles, cycloalkyles, aryles, arylalkyles, phényle, alcoxy, halogénoaryloxy, perhalogénoalcoxy et amines.

Leur procédé de préparation consiste en ce que l'on copolymérise et/ou greffe au moins un ester acrylique et/ou méthacrylique avec au moins un oligomère ou polymère de phosphazène portant des substituants Z et Z' choisis parmi les atomes d'halogène, les radicaux alkyles, cycloalkyles, aryles, arylalkyles, phényle, alcoxy, halogénoaryloxy, perhalogénoalcoxy et amines, la réaction de copolymérisation et/ou de greffage étant effectuée en présence d'un initiateur de radicaux libres.

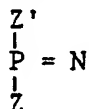
EP 0 117 174 A1

La présente invention est relative à des compositions de polymères acryliques ignifugés ainsi qu'à leur procédé de préparation.

Les techniques classiques d'ignifugation consistant à imprégner ou à enduire un polymère combustible par des produits ayant la propriété de réduire leur inflammabilité, sous forme de revêtements, vernis ou peintures sont souvent difficilement applicables et très coûteuses. Dans le cas de certains polymères thermoplastiques, on a également préconisé l'incorporation de composés phosphorés ou d'additifs du type polyphosphazène à la masse même du polymère à ignifuger, comme décrit par exemple dans le brevet français n° 2.251.567 et dans le brevet américain n° 4.042.561.

La présente invention s'est donné pour but de pourvoir à des compositions polymères acryliques ignifugés parfaitement stables au cours du stockage plus ou moins prolongé, sans altérer en aucune manière leurs caractéristiques mécaniques et thermiques.

La présente invention a pour objet des compositions polymères ignifugées caractérisées en ce qu'elles comprennent au moins un copolymère et/ou un polymère greffé comprenant des motifs Y dérivés d'au moins un ester acrylique et/ou méthacrylique et au moins un motif de formule :



dans laquelle Z et Z' représentent un atome d'halogène ou un radical choisi parmi les radicaux alkyles, cycloalkyles, aryles, arylalkyles, phényle, alcoxy, halogénoaryloxy, perhalogénoalcoxy et amines. La proportion en poids de phosphore dans les compositions selon l'invention est de préférence comprise entre 1 et 10 %.

Conformément à la présente invention, les motifs Y dérivent d'un acrylate ou méthacrylate d'alkyle dont le groupe alkyle comprend par exemple de 1 à 8 atomes de carbone. Z et Z' représentent notamment les atomes de fluor, chlore, brome et iode, les radicaux alkyles, alcoxy et perhalogénoalcoxy dont la chaîne hydrocarbonée comprend de 1 à 6 atomes de carbone et les radicaux aryles et arylalkyles dont la chaîne hydrocarbonée comprend de 7 à 12 atomes de carbone. Ces différents groupes et radicaux peuvent être substitués ou non.

Les motifs de formule $ZZ'P = N$ peuvent être distribués dans le copolymère et/ou le polymère greffé soit de manière statistique soit de manière séquentielle. Selon un mode de réalisation particulier de la présente invention, il peut être avantageux que le copolymère et/ou le polymère greffé comprenne des motifs $ZZ'P = N$ de différentes formules, c'est-à-dire dans lesquelles Z et Z' représentent différents atomes ou radicaux.

Les compositions polymères ignifugées selon l'invention peuvent en outre comprendre au moins un polymère et/ou copolymère d'au moins un ester acrylique et/ou méthacrylique tel que défini ci-dessus. Il s'agit alors de mélanges comprenant d'une part un polymère (méth)acrylique connu en soi et d'autre part un copolymère et/ou polymère greffé décrit précédemment. On mélangera de préférence les deux constituants de ces mélanges en proportions telles que la composition finale comprenne de 1 à 10 % en poids de phosphore.

La présente invention a également pour objet un procédé de préparation de compositions polymères ignifuges, caractérisé en ce que l'on copolymérise et/ou greffe au moins un ester acrylique et/ou méthacrylique avec au moins un oligomère ou polymère de phosphazène portant des substituants Z et Z' choisis parmi les atomes d'halogène, les radicaux alkyles, cycloalkyles, aryles, arylalkyles, phényle, alcoxy, halogénoaryloxy, perhalogénoalcoxy et amines, la réaction de copolymérisation et/ou de greffage étant effectuée en présence d'un initiateur de radicaux libres.

Dans le cadre de la définition générale du procédé selon l'invention, deux variantes d'exécution sont à considérer. Selon la première variante du procédé, on effectue dans une première étape la polymérisation de l'ester (méth)acrylique en présence d'un initiateur de radicaux libres porteur d'au moins une fonction réactive, puis dans une seconde étape on met le polymère réactif ainsi obtenu en présence d'au moins un oligomère ou polymère de phosphazène portant les substituants Z et Z'. La première étape du procédé est effectuée par exemple sous pression atmosphérique à une température comprise entre 15 et 120°C. La seconde étape du procédé est effectuée par exemple sous pression atmosphérique à une température comprise entre 20 et 80°C.

Selon la seconde variante du procédé, on copolymérise, en présence d'un initiateur de radicaux libres, au moins un ester acrylique et/ou méthacrylique avec au moins un oligomère ou polymère de phosphazène portant des substituants Z et Z', l'un au moins de Z et Z' étant porteur d'au moins une insaturation. La réaction de copolymérisation est effectuée par exemple sous pression atmosphérique et à une température comprise entre 15 et 120°C.

Les oligomères ou polymères de phosphazène portant des substituants Z et Z' autres que des atomes d'halogène sont obtenus, de manière connue en soi, par réaction d'un oligomère ou polymère halogéné de phosphazène avec un composé organique nucléophile portant ledit substituant.

Par initiateur de radicaux libres au sens de la présente invention on entend notamment les composés diazoïques (tels que l'azo-bis-isobutyro-

nitride), les peroxydes (tels que le peroxyde benzoïque éventuellement en mélange avec la N-méthylparatoluidine) et les hydroperoxydes. Par fonction réactive on entend notamment la fonction hydroxyle. Le 4,4' -azobis (4-cyanopentanol) constitue un exemple d'initiateur de radicaux libres porteur de
 5 fonctions réactives utilisables dans la première variante du procédé selon l'invention.

Lorsque les compositions selon l'invention comprennent en outre un polymère (méth)acrylique connu en soi, le mélange de ce polymère et du copolymère et/ou polymère greffé comprenant des motifs $ZZ'P = N$ pour
 10 l'obtention desdites compositions peut se faire par tout procédé connu en soi. On peut par exemple opérer par voie sèche à l'aide d'un mélangeur du type BANBURY ou d'une extrudeuse à simple ou double vis ; on peut également dissoudre les polymères dans un solvant, de préférence volatil, ou dans un monomère, de préférence (méth)acrylique, dans les proportions désirées et
 15 faire évaporer le solvant pour recueillir le produit ou bien faire polymériser le monomère.

Les compositions peuvent en outre contenir des additifs et charges usuels tels que antioxydants, stabilisants, antistatiques, pigments et colorants, agents de dispersion, régulateurs de structure de mousse, charges
 20 inertes, etc...

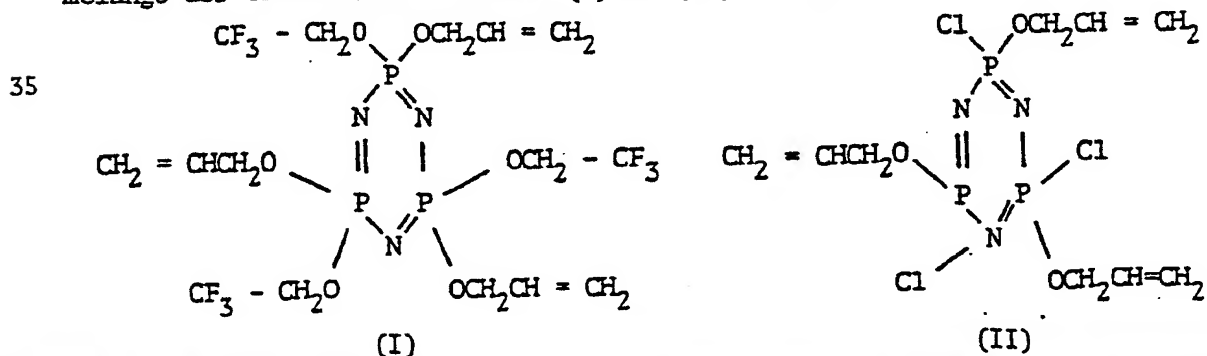
Les compositions peuvent être mises en oeuvre selon les procédés de transformation usuels des polymères : moulage, injection, extrusion, calandrage, thermoformage, etc...

Dans les exemples ci-après, on indique également l'indice d'oxygène comme mesure des propriétés ignifugées, déterminé selon la norme
 25 ASTM D 2863.

Les exemples de mise en oeuvre de l'invention sont donnés ci-après à titre illustratif et non limitatif.

EXEMPLES 1 à 4

30 On fait d'abord réagir le trimère du chlorophosphazène avec le propényle de sodium puis avec une solution de trifluoroéthanolate de sodium dans le tétrahydrofuranne. A l'issue des deux réactions on obtient un mélange des trimères de formules (I) et (II) ci-après :



Ce mélange est ensuite copolymérisé avec un mélange de méthacrylate de méthyle et de polyméthacrylate de méthyle, sous pression atmosphérique et à une température de 55°C pendant plusieurs heures suivie de 115°C pendant une heure, en présence d'azo-bis-isobutyronitrile. Selon les quantités respectives dudit mélange et du méthacrylate de méthyle, la proportion en poids du phosphore dans le copolymère prend la valeur indiquée dans le tableau ci-après. D'autre part on mesure l'indice d'oxygène I du copolymère selon la méthode décrite précédemment et l'auto-extinguibilité AE selon la norme ASTM D-635. L'exemple 1 est donné à titre de comparaison.

10

TABLEAU

EXEMPLE	1	2	3	4
% P	0	2	3,5	5
I	18	28	30	29
AE	non	oui	oui	oui

1. Compositions polymères ignifugées caractérisées en ce qu'elles comprennent au moins un copolymère et/ou un polymère greffé comprenant des motifs Y dérivés d'au moins un ester acrylique et/ou méthacrylique et au moins un motif de formule :



10 dans laquelle Z et Z' représentent un atome d'halogène ou un radical choisi parmi les radicaux alkyles, cycloalkyles, aryles, arylalkyles, phényle, alcoxy, halogénoaryloxy, perhalogénoalcoxy et amines.

2. Compositions selon la revendication 1, caractérisées en ce que les motifs de formule $ZZ'P = N$ sont distribués de manière statistique.

3. Compositions selon la revendication 1, caractérisées en ce que les motifs de formule $ZZ'P = N$ sont distribués de manière séquentielle.

15 4. Compositions selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisées en ce que le copolymère et/ou le polymère greffé comprend des motifs $ZZ'P = N$ de formules différentes.

20 5. Compositions selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisées en ce qu'elles comprennent en outre au moins un polymère et/ou copolymère d'au moins un ester acrylique et/ou méthacrylique.

6. Compositions selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisées en ce que la proportion en poids de phosphore dans ladite composition est comprise entre 1 et 10 %.

25 7. Procédé de préparation de compositions selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on copolymérise et/ou greffe au moins un ester acrylique et/ou méthacrylique avec au moins un oligomère ou polymère de phosphazène portant des substituants Z et Z' choisis parmi les atomes d'halogène, les radicaux alkyles, cycloalkyles, aryles, arylalkyles, phényle, alcoxy, halogénoraryloxy, perhalogénoalcoxy et amines, la réaction de
30 copolymérisation et/ou de greffage étant effectuée en présence d'un initiateur de radicaux libres.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'on effectue dans une première étape la polymérisation de l'ester (méth)acrylique en présence d'un initiateur de radicaux libres porteur d'au moins une
35 fonction réactive, puis dans une seconde étape on met le polymère réactif ainsi obtenu en présence d'au moins un oligomère ou polymère de phosphazène portant les substituants Z et Z'.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que la première étape du procédé est effectuée sous pression atmosphérique à une

température comprise entre 15 et 120°C et en ce que la seconde étape du procédé est effectuée sous pression atmosphérique à une température comprise entre 20 et 80°C.

10. Procédé selon l'une des revendications 8 et 9, caractérisé
5 en ce que la fonction réactive est la fonction hydroxyle.

11. Procédé selon l'une des revendications 8 et 9, caractérisé en ce que l'initiateur de radicaux libres porteur d'au moins une fonction réactive est le 4,4' -azobis (4-cyanopentanol).

12. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'on
10 copolymérise, en présence d'un initiateur de radicaux libres, au moins un ester acrylique et/ou méthacrylique avec au moins un oligomère ou polymère de phosphazène portant des substituants Z et Z', l'un au moins de Z et Z' étant porteur d'au moins une insaturation.

13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que la
15 réaction de copolymérisation est effectuée sous pression atmosphérique et à une température comprise entre 15 et 120°C.

14. Procédé selon l'une des revendications 7 à 13, caractérisé en ce que les oligomères ou polymères de phosphazène portant des substituants Z et Z' autres que des atomes d'halogène sont obtenus par réaction
20 d'un oligomère ou polymère halogéné de phosphazène avec un composé organique nucléophile portant ledit substituant.

15. Procédé selon l'une des revendications 7 à 14, caractérisé en ce que l'initiateur de radicaux libres est choisi parmi les composés diazoïques, les peroxydes et les hydroperoxydes.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0117174
Numéro de la demande

EP 84 40 0127

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 3)
X	RUSSIAN CHEMICAL REVIEWS, vol. 38, no. 8, 1969, pages 667-682, Cambridge; GB. V.V. KIREEV et al.: "Polyphosphazenes" * Page 678, alin as V, VI * -----	1-15	C 08 F 230/02
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 3)
			C 08 F
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 04-05-1984	Examineur CAUWENBERG C.L.M.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

OE8 Form 1503.03.82